

## 促進酸化分解における 2,4-D の炭素と塩化物イオン濃度の挙動

大阪産業大学大学院工学研究科 学生会員 ○坂本ゆりか  
 大阪産業大学デザイン工学部 正会員 高浪龍平  
 大阪産業大学工学部 正会員 谷口省吾  
 大阪産業大学工学部 正会員 尾崎博明

### 1. はじめに

農薬成分の一種である 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-dichlorophenoxy acetic acid : 2,4-D) は、稲作等において双子葉植物を選択的に除去できる性質から国内においても広く用いられている農薬の一種である。しかし 2,4-D は人体に有毒な性質を有し、水中では難分解の性質を有する物質であり<sup>1)</sup>、2,4-D の主な分解副生物質である 2,4-ジクロロフェノール (2,4-dichlorophenol : 2,4-DCP) は 2,4-D よりも更に強い毒性を有する。また 2,4-D および 2,4-DCP は促進酸化法により分解出来ることが報告されている<sup>2)</sup> が、分解経路に関する知見は十分でない。そこで本研究では酸化処理方法として過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) とオゾン ( $O_3$ )、紫外線 (UV) を組み合わせた促進酸化回分実験を行い、炭素と塩化物イオン濃度の挙動から 2,4-D の分解特性について検討を行った。

### 2. 実験方法

2,4-D を 1mM 含む各供試液 1 L に酸化条件として過酸化水素 (20mM)、オゾン (500mL/min、15g/Nm<sup>3</sup>)、低圧水銀ランプ (100W、有効波長 254nm) を単独もしくは併用した促進酸化回分実験を行い、反応時間 15、30、60、90、120 分における試料を採取した。2,4-D および 2,4-DCP 濃度は HPLC を用い、TOC と塩化物イオン濃度を合わせて測定した。

HPLC は、Agilent 製 Agilent1200 シリーズを用い、分析カラムは GL サイエンス製 Inertsil ODS-HL (3×150mm、3 $\mu$ m)、検出はダイオードアレイ検出器 (DAD) を用い、検出波長は 220nm とした。また TOC はセントラル化学製 Sievers InnovOx を用いた。イオンクロマトグラフィーは Thermo 製 DIONEX IOS-1100 を用い、分析カラム

には Thermo 製 Dionex Ion Pac<sup>TM</sup> AS23 RFIC<sup>TM</sup> (4×250mm)、ガードカラムには Thermo 製 Dionex Ion Pac<sup>TM</sup> AG23 RFIC<sup>TM</sup> (4×250mm) を用い、電気伝導度検出器により測定した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 2,4-D の経時変化

図 1 に 2,4-D 濃度の経時変化を示す。2,4-D 添加後の供試液の pH は 3 程度であり、いずれの酸化条件においても実験時間である 120 分間は pH2 から 3 を保っていた。 $H_2O_2$  と  $O_3$ 、UV の併用条件と  $H_2O_2$  と UV の併用条件では反応時間 30 分で 2,4-D 濃度が大きく低下したが、UV の単独、 $O_3$  と UV の併用条件では分解が緩やかであり、その他の条件では反応時間 120 分で緩やかに低下、または変化しなかった。よって 2,4-D は酸化条件を単独で用いても分解しにくい難分解性の物質であるとともに、併用することにより分解が促進されていることを確認できた。以下では 2,4-D 濃度の低下が顕著であった  $H_2O_2$  と  $O_3$ 、UV の併用条件に着目し、TOC および塩化物イオン濃度について検討を行う。

#### 3.2 炭素濃度の経時変化

図 2 に炭素濃度の経時変化を示す。また図 3 に示す Giri ら<sup>2)</sup> が報告している 2,4-D の分解機構の副生成物質を対象にし、それぞれの HPLC による濃度およびイオンクロマトグラフィーで検出された有機酸濃度より TOC の内訳を示した。初期の TOC 濃度が 8mM であったのに対し、60 分後から減少傾向となり 120 分後には 2mM しか残留していなかった。このことから促進酸化効果により TOC 成分は、二酸化炭素まで分解された

キーワード : 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、促進酸化、炭素濃度、塩化物イオン濃度

連絡先 : 〒574-8530 大阪府大東市中垣内 3 丁目 1-1 大阪産業大学 工学部 都市創造工学科 Tel.072-875-3001 (内線 3737)

か揮発性有機物となり供試液中から放出されたことが考えられる。

図3に示した副生成物質のうち2,4-DCP以外の副生成物質は検出されなかったが、しゅう酸、ギ酸、酢酸、マレイン酸が検出され、2,4-Dが低分子の有機化合物に分解していることを確認できた。また90分と120分ではTOCよりも他の測定機器による濃度が上回り、測定の誤差によるものと考えられる。

### 3.3 塩化物イオン濃度の経時変化

図4に塩化物イオン濃度の経時変化を示す。2,4-Dと2,4-DCPはHPLCで測定した濃度から、塩素はイオンクロマトグラフィーで測定した濃度から塩化物イオン濃度を算出した。2,4-Dと2,4-DCPが減少するとともに塩素濃度が上昇していく傾向が見られ、脱塩素反応が進行していることが確認できた。また図2からTOC濃度は60分後から減少傾向となったが、塩素濃度は15分後には0.8mMと高濃度発生しており、時間の差が確認できた。このことからTOCの減少と脱塩素化は同時に進行しているが、脱塩素化した有機化合物が直ちに揮発性有機物質まで分解するのではなく、供試液中に残留していることが考えられる。

### 4. まとめ

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>、UVをそれぞれ組み合わせた促進酸化条件下で2,4-Dの分解実験を行った。特に2,4-Dの分解が顕著であったH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>、UVを併用した条件において炭素濃度と塩素イオン濃度の挙動について検討を行ったところ、促進酸化効果によりTOC成分は、二酸化炭素まで分解されたか揮発性有機物となり供試液中から放出されたことが考えられる。さらに4種の有機酸の存在が確認できた。また塩化物イオン濃度については2,4-Dと2,4-DCPが減少するとともに塩素濃度が上昇していく傾向が確認できたが、TOC濃度の減少に時間差が見られ、脱塩素化した有機化合物が直ちに揮発性有機物質まで分解するのではなく、供試液中に残留していると考えられる。

### 参考文献

- 1) 内閣府、Food Safty 2017 ; Vol. 5 , No. 4 , 171-177
- 2) R.R.Giri et al Chemosphere 66 (2007) 1610-1617

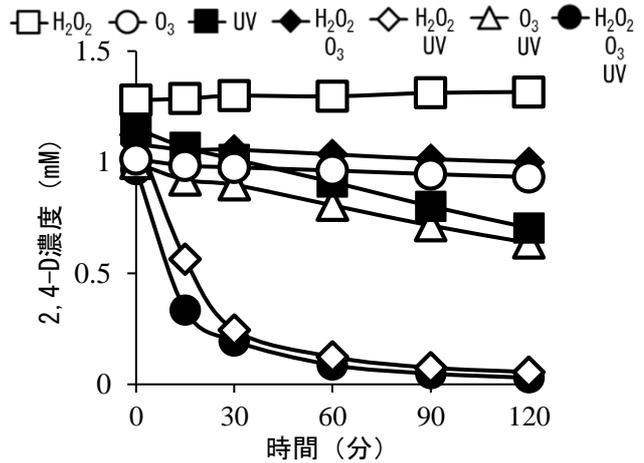


図1 2,4-D濃度の経時変化

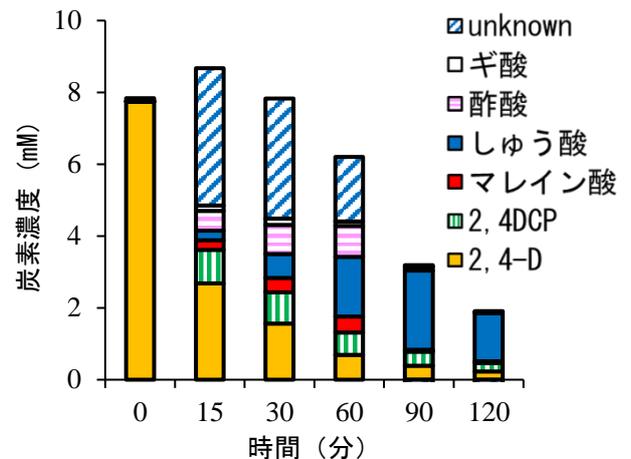


図2 炭素濃度の経時変化

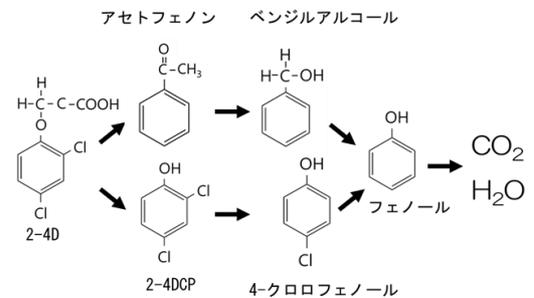


図3 2,4-Dの分解機構<sup>2)</sup>

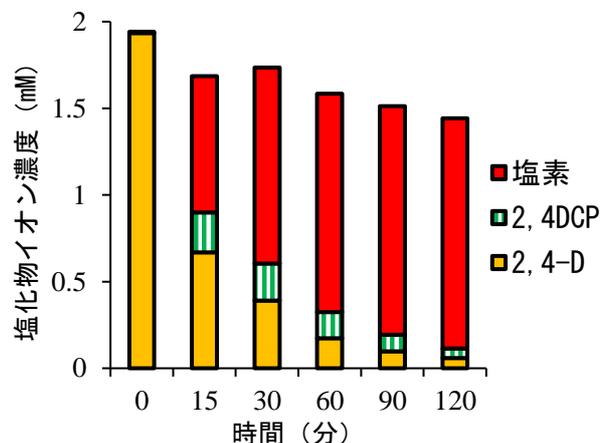


図4 塩化物イオン濃度の経時変化